

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-294479
(43)Date of publication of application : 23.10.2001

(51)Int.Cl. C04B 35/00
F16C 33/32

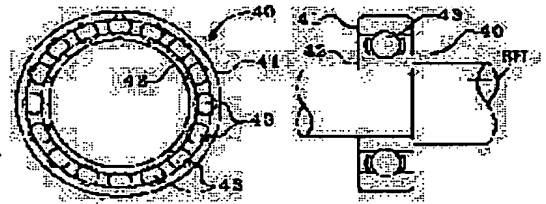
(21)Application number : 2000-111312 (71)Applicant : NGK SPARK PLUG CO LTD
(22)Date of filing : 12.04.2000 (72)Inventor : NIWA TOMONORI
YOGO TETSUJI

(54) CERAMIC BALL FOR BEARING AND CERAMIC BALL BEARING USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a silicon nitride-based sintered compact having improved wear resistance and effectively suppressed dispersion.

SOLUTION: Electrification of a bearing ball 43 is effectively prevented or suppressed by constituting at least a portion of the constitutive ceramic with an conductive inorganic compound and imparting appropriate electroconductivity to the ceramic. Thereby, e.g. in the production process of a small diameter ball, such nonconformity that smooth processing of the small diameter ball is disturbed by sticking of the ball to a device (e.g. a vessel) caused by static electricity can be suppressed. Further, when the ball is used in a precision electronic apparatus, e.g. a computer hard disk drive, sticking of foreign matters to the ball caused by electrification of the ball is suppressed and further generation of abnormal sound or vibration is effectively inhibited or suppressed.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 12.04.2002
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-294479
(P2001-294479A)

(43) 公開日 平成13年10月23日 (2001. 10. 23)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テマコード (参考)

C 0 4 B 35/00

F 1 6 C 33/32

3 J 1 0 1

F 1 6 C 33/32

C 0 4 B 35/00

H 4 G 0 3 0

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2000-111312(P2000-111312)

(22) 出願日 平成12年4月12日 (2000. 4. 12)

(71) 出願人 000004547

日本特殊陶業株式会社

愛知県名古屋市長区瑞穂区高辻町14番18号

(72) 発明者 丹羽 倫規

愛知県名古屋市長区瑞穂区高辻町14番18号 日

本特殊陶業株式会社内

(72) 発明者 余語 哲爾

愛知県名古屋市長区瑞穂区高辻町14番18号 日

本特殊陶業株式会社内

(74) 代理人 100095751

弁理士 菅原 正倫

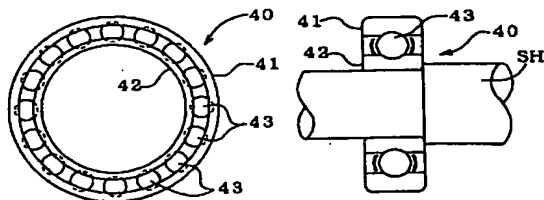
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ベアリング用セラミックボール及びそれを用いたセラミックボールベアリング

(57) 【要約】

【課題】 耐摩耗性を向上でき、またそのばらつきを効果的に抑制することができる窒化珪素質焼結体を提供する。

【解決手段】 構成セラミックの少なくとも一部を導電性無機化合物相にて構成し、セラミックに適度な導電性を付与することでベアリングボール43の帯電が効果的に防止ないし抑制される。これにより、例えば小径ボール等において、製造中にボールが静電気により装置（例えば容器）用に付着してスムーズな工程進行が妨げられたりする不具合が生じにくくなる。また、高速回転にて使用される精密電子機器、例えばコンピュータハードディスクドライブに使用される場合、ボールの帯電による異物の付着、ひいては異音や振動の発生が効果的に防止ないし抑制される。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 構成セラミックの少なくとも一部が導電性無機化合物相からなることを特徴とするベアリング用セラミックボール。

【請求項 2】 前記構成セラミックの電気抵抗率が $106 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下である請求項 1 記載のベアリング用セラミックボール。

【請求項 3】 前記導電性無機化合物相は、カチオン成分が Hf、Mo、Ti、Zr、Nb、W 及び Si の少なくともいずれかである導電性無機化合物からなる請求項 1 又は 2 に記載のベアリング用セラミックボール。

【請求項 4】 前記導電性無機化合物は、Hf、Mo、Ti、Zr、Nb、Ta の少なくともいずれかを金属カチオン成分とする金属窒化物、金属炭化物、金属硼化物、金属炭窒化物、炭化タングステン及び炭化珪素の少なくともいずれかである請求項 3 記載のベアリング用セラミックボール。

【請求項 5】 前記導電性無機化合物は、窒化チタン、炭化チタン、硼化チタン、炭化タングステン、窒化ジルコニウム、炭窒化チタン、炭化珪素及び炭化ニオブから選ばれる 1 種又は 2 種以上である請求項 4 記載のベアリング用セラミックボール。

【請求項 6】 前記導電性無機化合物は、導電性酸化物である請求項 1 ないし 5 のいずれかに記載のベアリング用セラミックボール。

【請求項 7】 前記導電性酸化物が酸化チタンである請求項 6 記載のベアリング用セラミックボール。

【請求項 8】 構成セラミックが、アルミナ質セラミック、ジルコニア質セラミック及び窒化珪素質セラミックのいずれかよりなるセラミック基質中に、前記導電性無機化合物相が分散した組織を有する複合セラミックである請求項 1 ないし 7 のいずれかに記載のベアリング用セラミックボール。

【請求項 9】 前記構成セラミック中の前記導電性無機化合物相の含有率が $15 \sim 70$ 体積%である請求項 8 記載のベアリング用セラミックボール。

【請求項 10】 ベアリング転動体として、請求項 1 ないし 9 のいずれかに記載のセラミックボールが複数個組み込まれたことを特徴とするボールベアリング。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、セラミックボール及びそれを用いたセラミックボールベアリングに関する。

【0002】

【従来の技術】 ベアリングに使用されるボール（以下、ベアリングボールと称する）は、軸受鋼等の金属にて構成されたものが一般的であるが、一層の耐摩耗性を付与するために、セラミック製のベアリングボールを使用したものも普及し始めている。使用されるセラミックは例

えば窒化珪素質セラミック、アルミナ質セラミックあるいはジルコニア質セラミック等である。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 上記のようなベアリング用のセラミックボールはいずれも絶縁体であり、ベアリング転動体となって回転するうちに、摩擦により発生する静電気により帯電しやすい性質がある。このような帯電が過度に生ずると、例えば小径ボール等の場合は製造中にボールが装置（例えば容器）等に付着する、あるいはボールにゴミが付着してしまう等、スムーズな工程進行が妨げられる場合がある。

【0004】 また、精密電子機器、例えばコンピュータハードディスクドライブの軸受け等として使用されるベアリングのセラミックボールは、高速回転にて使用されるため、ボールや内輪あるいは外輪に静電気によるホコリ等の異物が付着すると、異音や振動の原因となることも少なくない。

【0005】 本発明の課題は、ボールに帯電が生じにくく、ひいては製造工程における製品流動の低下や、高速回転するベアリング等に適用した場合においても異物付着による異音発生や振動等の不具合を生じにくいベアリング用セラミックボールと、これを用いたセラミックボールベアリングとを提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段及び作用・効果】 上記の課題を解決するために、本発明のベアリング用セラミックボールは、構成セラミックの少なくとも一部が導電性無機化合物相からなることを特徴とする。なお、本発明の導電性無機化合物相は、半導体無機化合物相を概念として含む。

【0007】 また、本発明は、ベアリング転動体として上記のセラミックボールが複数個組み込まれたボールベアリングも提供する。このようなボールベアリングは、例えば、磁気記憶媒体であるハードディスクの回転主軸部分の軸受部品として好適に使用できる。具体的には、上記のボールベアリングと、そのボールベアリングの外輪及び内輪のうち一方を固定側、他方を回転側として、その回転側となる部材（以下、回転部材という）を回転駆動する駆動部と、回転部材と一体的に回転するハードディスクとを備えたハードディスク駆動機構を構成できる。

【0008】 構成セラミックの少なくとも一部を導電性無機化合物相にて構成し、セラミックに適度な導電性を付与することでベアリングボールの帯電が効果的に防止しないし抑制される。これにより、例えば小径ボール等において、製造中にボールが静電気により装置（例えば容器）用に付着してスムーズな工程進行が妨げられたりする不具合が生じにくくなる。また、高速回転にて使用される精密電子機器、例えばコンピュータハードディスクドライブに使用される場合、ボールの帯電による異物の

付着、ひいては異音や振動の発生が効果的に防止ないし抑制される。例えばこのような精密電子機器にて、高速回転（例えば5400～15000rpm）で使用されても、長期間にわたってその寿命を確保することができる。

【0009】また、ベアリングの適用分野によっては、ベアリングボールの導電性が向上することにより、上記のような静電気による帯電とは別の以下のような効果を生ずる場合がある。例えば、半導体ウェーハの測定装置、例えばその平面度の測定装置においては、回転測定テーブル上にウェーハを乗せて回転させながらウェーハと回転測定テーブルとの間に通電して静電容量を測定し、その静電容量の測定値に基づいてウェーハの平面度を評価する方法が採用されているが、このような場合、回転測定テーブルへの通電は、ベアリングとテーブルの回転軸とを導通路として行われるのが通常である。従って、ベアリングの内外輪の間での導通路を確保するために、上記分野に使用されるベアリングボールは従来は、軸受用鋼などの金属がもっぱら使用されていた。しかしながら、金属製のベアリングボールは耐摩耗性がセラミックと比較すると劣るため、発塵や短寿命等の欠点があった。他方、ボール材質として通常の絶縁性のセラミックを用いたのでは導通路を確保できない問題がある。

【0010】そこで、本発明のように、ボールの構成セラミックの少なくとも一部を導電性無機化合物相により構成して導電性を付与することにより、金属よりも耐摩耗性が優れたセラミックを使用しつつも、上記のような測定装置に必要な導通路の確保も行うことが可能となる。

【0011】ベアリング用セラミックボールの帯電防止を図る観点においては、ボールの構成セラミックの電気抵抗率を $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の値とすることが望ましい。該電気抵抗率が $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ を超えると、ベアリングに組み込んで使用する際にボールに帯電が生じやすくなり、前述の不具合につながる場合がある。また、前述のようなベアリングボールを介した電氣的測定を行う場合は、ボールの構成セラミックの電気抵抗率を多少低め、例えば $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下に設定するのがよい。なお、本明細書において電気抵抗率とは、構成セラミックにて形成されたボール表面に探針を接触させることにより、4探針法にて測定された電気抵抗率をいう。

【0012】構成セラミックに含有される導電性無機化合物相は、カチオン成分がHf、Mo、Ti、Zr、Nb、W及びSiの少なくともいずれかである導電性無機化合物とすることができる。これらの導電性無機化合物は導電性が良好で、しかも硬度も比較的高く耐久性に優れることから、本発明のベアリング用セラミックボールの構成セラミックとして好適に使用できる。導電性無機化合物は、Hf、Mo、Ti、Zr、Nb、Taの少なくともいずれかを金属カチオン成分とする金属窒化物、

金属炭化物、金属硼化物、金属炭窒化物、炭化タングステン及び炭化珪素の少なくともいずれかとすることができ、具体的には、窒化チタン、炭化チタン、硼化チタン、炭化タングステン、窒化ジルコニウム、炭窒化チタン、炭化珪素及び炭化ニオブ等を例示できる。

【0013】また、導電性無機化合物相は導電性酸化物としてもよい。導電性酸化物としては、具体的には酸化チタン（例えば TiO_2 ）、酸化スズ（ SnO_2 ）、酸化銅（ Cu_2O ）、酸化クロム（ Cr_2O_3 ）、酸化ニッケル（ NiO ）などを使用できる。

【0014】また、上記構成セラミックは、アルミナ質セラミック、ジルコニア質セラミック及び窒化珪素質セラミックのいずれかよりなるセラミック基質中に、導電性無機化合物相が分散した組織を有する複合セラミックとすることもできる。アルミナ質セラミック、ジルコニア質セラミック及び窒化珪素質セラミックは、いずれも耐摩耗性に優れ、これをセラミック基質として選定することで、ベアリングボールの耐摩耗性を一層向上させることができ、ひいては良好な導電性と機械的耐久性とを高レベルにて両立させることが可能となる。

【0015】構成セラミックとして上記のような複合セラミックを使用する場合、構成セラミック中の導電性無機化合物相の含有率は15～70体積%とすることが望ましい。導電性無機化合物相が15体積%未満になると、構成セラミックの導電性が不足し（例えば、前記の電気抵抗率にて $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下を確保できなくなる）、本発明の前記した効果を十分に達成できなくなる場合がある。他方、70体積%を超えると、セラミック基質を構成するセラミックの特性が十分発揮されなくなり、ひいては複合材料化することによる耐摩耗性等の向上がそれほど見込めなくなる。なお、導電性無機化合物相の含有率は、より望ましくは30～50体積%とするのがよい。上記のような複合セラミック材料は、アルミナ質セラミック、窒化珪素質セラミックあるいはジルコニア質セラミックなどの、セラミック基質の原料となる成形用素地粉末に、導電性無機化合物相の形成源となる粉末を配合して成形し、焼成することにより得ることができる。

【0016】セラミック基質の材質としては、窒化珪素質セラミックが高強度で耐摩耗性に優れているので本発明に特に好適に使用することができる。窒化珪素質セラミックは、窒化珪素を主体とするものであるが、その残余の成分としては焼結助剤成分があり、周期律表の3A、4A、5A、3B（例えばAl（アルミナなど））及び4B（例えばSi（シリカなど））の各族の元素群及びMgから選ばれる少なくとも1種を、酸化物換算で1～10重量%含有させることができる。これらは焼結体中では主に酸化物状態にて存在する（この場合、基質となる窒化珪素質セラミック中での含有比率を意味する）。焼結助剤成分が1重量%未満では緻密な焼結体が

得にくくなる。他方、10重量%を超えると強度や靱性あるいは耐熱性の不足を招くほか、摺動部品の場合には耐摩耗性の低下にもつながる。焼結助剤成分の含有量は、望ましくは2~8重量%とするのがよい。なお、本発明において、「主成分」（「主体」あるいは「主に」等も同義）とは、特に断りがない限り、着目している物質においてその成分の含有率が50重量%以上であることを意味する。

【0017】なお、3A族の焼結助剤成分としては、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luが一般的に用いられる。これらの元素Rの含有量は、Ceのみ R_2O_3 型酸化物にて換算する。これらのうちでもY、Ce、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Ybの各重希土類元素の酸化物は、窒化珪素質焼結体の強度、靱性及び耐摩耗性を向上させる効果があるので好適に使用される。また、このほかに、マグネシアスピネル、ジルコニア等も焼結助剤として使用が可能である。

【0018】また、窒化珪素質焼結部材の組織は、窒化珪素を主成分とする主相結晶粒子が、ガラス質及び／又は結晶質の結合相にて結合した形態のものとなる。なお、主相は、 β 化率が70体積%以上（望ましくは90体積%以上）の Si_3N_4 相を主体とするものであるのがよい。この場合、 Si_3N_4 相は、SiあるいはNの一部が、Alあるいは酸素で置換されたもの、さらに、相中にLi、Ca、Mg、Y等の金属原子が固溶したものであってもよい。例えば、次の一般式にて表されるサイアロンを例示することができる；

β -サイアロン： $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ ($z=0\sim4$ 、2)

α -サイアロン： $\text{M}_x(\text{Si}, \text{Al})_{12}(\text{O}, \text{N})_{16}$ ($x=0\sim2$)

M: Li, Mg, Ca, Y, R (RはLa, Ceを除く希土類元素)。

【0019】また、前記した焼結助剤成分は、主に結合相を構成するが、一部が主相中に取り込まれることもありえる。なお、結合相中には、焼結助剤として意図的に添加した成分のほか、不可避不純物、例えば窒化珪素原料粉末に含有されている酸化珪素などが含有されることがある。

【0020】原料となる窒化珪素粉末は α 化率（全窒化珪素中に占める α 窒化珪素の比率）が70%以上のものを使用することが望ましく、これに焼結助剤として、希土類元素、3A、4A、5A、3Bおよび4B族の元素群から選ばれる少なくとも1種を酸化物換算で1~10重量%、好ましくは2~8重量%の割合で混合する。なお、原料配合時においては、これらの元素の酸化物のほか、焼結により酸化物に転化しうる化合物、例えば炭酸塩や水酸化物等の形で配合してもよい。

【0021】次に、ジルコニア（酸化ジルコニウム）質

セラミックは、いわゆる部分安定化ジルコニアの組成を採用することにより、変態応力緩和に基づくセラミックの強靱化が可能である。ジルコニア系セラミック相の主体である ZrO_2 及び HfO_2 は、温度の変化に伴い結晶構造の異なる3種類の相の間で変態を起こすことが知られており、具体的には室温を含めた低温側で単斜晶系相、それよりも高温側で正方晶系相、さらに高温側で立方晶系相となる。ジルコニア系セラミック相の全体が ZrO_2 及び HfO_2 の少なくともいずれかで構成される場合は、室温近傍においては、そのほぼすべてが単斜晶系相になると考えられる。しかしながら、 ZrO_2 及び HfO_2 に対し安定化成分として、一定量以上のアルカリ土類金属の酸化物あるいは希土類金属酸化物（例えばカルシア（CaO）あるいはイットリア（ Y_2O_3 ）等）を固溶させることで、単斜晶系相と正方晶系相との間の変態温度が下がり、室温近傍の温度域において正方晶系相を安定化できることが知られている。

【0022】ここで、上述の正方晶系相から単斜晶系相への相変態は、いわゆるマルテンサイト変態機構もしくはそれに類似の相変態機構に基づくものであることが知られており、外部から応力が付加されると変態温度が上昇して上記正方晶系相が応力誘起変態を起こすとともに、その応力による歪エネルギーが変態の駆動力として消費される結果、付加された応力が緩和される。従って、材料中に発生した亀裂先端部に応力が集中しても、正方晶系相が単斜晶系相に変態することにより、応力が緩和されて亀裂の伝播が阻止ないし緩和され、破壊靱性値が向上する。

【0023】ジルコニア系セラミック相の安定化成分としては、Ca、Y、Ce及びMgの1種又は2種以上を、CaはCaOに、Yは Y_2O_3 に、Ceは CeO_2 に、MgはMgOにそれぞれ酸化物換算した値にて、ジルコニア系セラミック相中の含有量として合計で1.4~4モル%の範囲にて含有されることが望ましい。安定化成分の含有量が1.4モル未満になると、単斜晶系相の含有比率が増大する結果、正方晶系相の含有比率が相対的に低下して応力緩和効果が十分に得られなくなり、耐摩耗性等の不足を招く場合がある。一方、安定化成分の含有量が4モル%を超えると立方晶系相の含有比率が増大し、同様に耐摩耗性が不足する場合がある。安定化成分の含有量は、より望ましくは1.5~4モル%、さらに望ましくは2~4モル%とするのがよい。

【0024】なお、正方晶系相の安定化成分としては具体的には、 Y_2O_3 が、他の安定化成分を使用した場合と比較して、得られるセラミック材料の強度が高く、また、比較的安価であることから本発明に好適に使用される。一方、CaO及びMgOは、 Y_2O_3 を使用した場合ほどではないが、得られるセラミック材料の強度が比較的高く、また Y_2O_3 よりもさらに安価であることから、同様に本発明に好適に使用される。なお、Y

2O_3 、 CaO 及び MgO はそれぞれ単独で使用しても、2種以上のものを複合させて使用しても、いずれでもよい。

【0025】なお、ジルコニア系セラミック相の主成分（これに限らず、本明細書にて「主成分」とは、最も重量含有比率の高い成分を意味する）である ZrO_2 及び HfO_2 は化学的及び物理的性質が類似しているため、いずれか単独で用いることも、両者を複合させて用いることもいずれでも可能である。しかしながら、 ZrO_2 のほうが HfO_2 に比べて安価であるため、ジルコニア系セラミック相は ZrO_2 を主成分に構成することがより望ましいといえる。なお、一般に供給されている通常純度の ZrO_2 原料には微量の HfO_2 が含有されていることが多いが、そのような原料を使用する場合においては前述の理由により、含有される HfO_2 を積極的に除去する必要はほとんど生じない。

【0026】またジルコニア系セラミック相は、その立方晶系相の存在重量 CW と正方晶相の存在重量 TW との比率 CW/TW が1未満であることが望ましい。立方晶系相は、前述の安定化成分の含有量が增大して正方晶系相との間の変態点が低下した場合、あるいは焼成温度が 1600°C を超えた場合において生成しやすく、単斜晶系相や正方晶系相と比較して、焼成中に結晶粒の粗大化を起こしやすい性質を有している。そして、粗大化した正方晶系相の結晶粒は、他の結晶粒との間の界面結合力が小さいため脱粒しやすく、前述の比率が1を超えるまで正方晶系相の量が増えると、そのような粗大化した結晶粒の形成量も増大する。いずれも、前記した条件の尖鋭エッジ部を形成する際の耐チップング性を損なうことにつながる。それ故、比率 CW/TW は1未満とするのがよく、望ましくは0.5未満、さらに望ましくは0.1未満とするのがよい。

【0027】なお、正方晶系相と立方晶系相との存在比率に関する情報は、以下のようにして得られる。例えば、セラミック材料の一部を鏡面研磨し、その研磨面においてディフラクトメータ法によりX線回折を行う。この場合、得られる回折パターンにおいては、正方晶系相と立方晶系相との主要回折ピークである $(1\ 1\ 1)$ 強度ピーク位置が互いに近接して現われるため、まず単斜晶系相の $(1\ 1\ 1)$ 及び $(1\ 1\ -1)$ の合計強度 I_m と、正方晶系相及び立方晶系相の $(1\ 1\ 1)$ 強度の和 $I_l + I_c$ との比から、単斜晶系相の存在量を求める。次に、この焼結体を機械的に粉砕して再度X線回折を行い、単斜晶系相及び立方晶系相の $(1\ 1\ 1)$ 強度 I'_m 及び I'_c を求める。この場合、上記粉砕に伴う機械的応力により、焼結体の正方晶系相は単斜晶系相に変態すると考えられるので、 $I'_c/(I'_m + I'_c)$ から立方晶系相の存在量を求めることができる。こうして得られる $I'_c/(I'_m + I'_c)$ の値が0.5以下、望ましくは0.1以下となっていることが、前記した条件の

尖鋭エッジ部を形成する際の耐チップング性を向上させる上で望ましい。

【0028】次に、アルミナ質セラミックを使用する場合は、アルミナ粉末に適切な焼結助剤粉末（例えば Mg 、 Ca 、 Si 、 Na 等の酸化物）配合したものを、セラミック基質の整形用素地粉末として使用できる。なお、得られるセラミック基質は、上記の焼結助剤成分を酸化物換算にて0.1～10重量%含有し、 Al_2O_3 換算した Al 成分にて残部が構成されるアルミナ質セラミック基質とするのがよい。

【0029】アルミナは、前述の窒化珪素質セラミックあるいはジルコニア質セラミックよりも安価で、しかも化学的な安定性に優れている。従って、半導体製造装置など腐食環境にて使用される用途や、あるいは前述の半導体ウェーハの平面度測定など、それほど高回転が要求されない用途に好適に使用することができる。

【0030】以下、本発明のベアリング用セラミックボールの望ましい製造方法について説明する。ベアリング用セラミックボールの製品寸法精度を高めること、直径が8mm以下、特に5mm以下の小径のセラミックボールを製造する場合には、粉末成形体の密度をできるだけ高めること、具体的には相対密度の値にて61%以上を確保することが必要である。このような高密度な成形体を得るために、金型プレス法や、これに冷間静水圧プレス(CIP)法を併用する方法も採用可能であるが、本発明者らは鋭意検討を重ねた結果、小径の成形体の高密度化を図るためには、転動造粒法を採用することが有効であることを見出した。該方法は、具体的には、造粒容器内にセラミックの原料粉末を含む成形用素地粉末（例えば、セラミック基質中に導電性無機化合物相を分散させた複合セラミックとする場合は、それぞれの原料粉末を混合して成形用素地粉末とする）を入れ、該容器内にて前記成形用素地粉末の凝集物を転がしながらこれを球状に成長させることにより球状成形体を得る転動造粒成形工程と、その球状成形体を焼成する工程と、その焼成体の表面を研磨することによりベアリング用セラミックボールを得る工程とを含む。該転動造粒法は、従来のプレス成形では球形度の高い成形体を得るのが困難であった、直径が8mm以下、とりわけ5mm以下の小径の成形体も、高密度のものを容易に製造することができる。また、球状成形物を得る上での製造能率が高く、加えてプレス成形のように成形体に帯状の不要部分も発生しないので、研磨代増大の問題も回避できる。

【0031】この場合、成形途中の成形体に液状成形媒体を主体とする液体を供給しつつ、これに成形用素地粉末を付着させることにより球状成形体を得るようにする手法を採用することが、成形体の高密度化を図る上で有効である。液状成形媒体は、具体的には水あるいは水に適宜添加物を配合した水溶液などの、水系溶媒を使用することができるが、これに限られるものではなく、例え

ば有機溶媒を使用してもよい。該方法によれば、成形体の表面に存在する凹凸部分に液状成形媒体と成形用素地粉末とが付着したときに、その液状成形媒体の浸透圧によって粉末粒子が密に再配列しながら付着するので、成形体の密度を上昇させることができると考えられる。なお、このような効果を高めるには、成形体に液状成形媒体を直接吹きかけることが望ましい。また、液状成形媒体を吹きかける工程は、成形工程（例えば転動造粒工程）の全期間にわたって行うようにしてもよいし、成形工程の一部期間（例えば最終段階のみ）にのみ行うようにしてもよい。また、液状成形媒体は連続的に供給しても断続的に供給してもいずれでもよい。

【0032】なお、以下の説明において、本明細書では、粒子の小粒径側からの相対累積度数は、図12に示すように、評価対象となる粒子を粒径の大小順に配列し、その配列上にて小粒径側から粒子の度数を計数したときに、着目している粒径までの累積度数を N_c 、評価対象となる粒子の総度数を N_0 として、 $nrc = (N_c / N_0) \times 100 (\%)$ にて表される相対度数 nrc をいう。そして、 $X\%$ 粒子径とは、前記した配列において $nrc = X (\%)$ に対応する粒径をいう。例えば、 90% 粒子径とは、 $nrc = 90 (\%)$ に対応する粒径をいう。

【0033】他方、結晶粒子あるいは欠陥の寸法とは、図16に示すように、SEM等による研磨面組織上において結晶粒子あるいは欠陥に対し、それらの内部を横切らない外接平行線を、該結晶粒子あるいは欠陥との位置関係を変えながら各種引いたときに、その平行線の最小間隔 d_{min} と、最大間隔 d_{max} との平均値（すなわち、 $d = (d_{min} + d_{max}) / 2$ ）にて表すものとする。

【0034】転動造粒法を採用する場合、成形用素地粉末として以下のようなものを使用するとさらに効果的である。すなわち、レーザー回折式粒度計にて測定された平均粒子径が $0.3 \sim 2 \mu m$ 、同じく 90% 粒子径が $0.7 \sim 3.5 \mu m$ 、さらにBET比表面積値が $5 \sim 13 m^2/g$ である成形用素地粉末を使用する。

【0035】レーザー回折式粒度計にて測定した平均粒子径及び 90% 粒子径が上記の範囲に属し、かつBET比表面積値が上記範囲となる成形用素地粉末を使用することにより、粉末の偏り等による密度不均一や不連続境界部などの欠陥が生じにくく、結果として焼結体の不均一収縮による変形や、割れあるいは欠けによる不良発生率を大幅に減少させることができる。レーザー回折式粒度計の測定原理は公知であるが、簡単に説明すれば、試料粉末に対しレーザー光を照射し、粉末粒子による回折光をフォトディテクタにより検出するとともに、その検出情報から求められる回折光の散乱角度と強度とから粒径を知ることができる。

【0036】ここで、セラミック原料からなる成形用素地粉末は、図11に模式的に示すように、添加された有機結合材の働きや静電気力の作用など種々の要因によ

り、複数の一次粒子が凝集して二次粒子を形成していることが多い。この場合、レーザー回折式粒度計による測定では、入射レーザー光の凝集粒子による回折挙動と孤立した一次粒子による回折挙動とで大きな差異を生じないため、測定された粒径が、一次粒子単体で存在するものの粒径なのか、あるいはこれが凝集した二次粒子の粒径なのか互いに区別されない。すなわち、該方法で測定した粒子径は、図11における二次粒子径 D を反映した値となる（この場合、凝集を起こしていない孤立した一次粒子も広義の二次粒子とみなす）。また、これに基づいて算出される平均粒子径あるいは 90% 粒子径とは、いずれも二次粒子の平均粒子径あるいは 90% 粒子径の値を反映したものとなる。

【0037】他方、成形用素地粉末の比表面積値は吸着法により測定され、具体的には、粉末表面に吸着するガスの吸着量から比表面積値を求めることができる。一般には、測定ガスの圧力と吸着量との関係を示す吸着曲線を測定し、多分子吸着に関する公知のBET式（発案者であるBrunauer, Emmett, Tellerの頭文字を集めたもの）をこれに適用して、単分子層が完成されたときの吸着量 v_m を求め、その吸着量 v_m から算出されるBET比表面積値が用いられる。ただし、近似的に略同等の結果が得られる場合は、BET式を使用しない簡便な方法、例えば吸着曲線から単分子層吸着量 v_m を直読する方法を採用してもよい。例えば、ガス圧に吸着量が略比例する区間が吸着曲線に現われる場合は、その区間の低圧側の端点に対応する吸着量を v_m として読み取る方法がある（The Journal of American Chemical Society、57巻（1935年）1754頁に掲載の、BrunauerとEmmettの論文を参照）。いずれにしろ、吸着法による比表面積値測定においては、吸着する気体分子は二次粒子中にも浸透して、これを構成する個々の一次粒子の表面を覆うので、結果として比表面積値は、一次粒子の比表面積、ひいては図11の一次粒子径 d の平均値を反映したものとなる。

【0038】そして、上記の成形用素地粉末は、セラミック焼結体の緻密化が十分に促進され、かつ欠陥が少なく十分な強度の焼結体得られるよう、一次粒子径を反映したBET比表面積値を $5 \sim 13 m^2/g$ とある程度小さく設定する。そして、重要な点は、二次粒子径を反映したレーザー回折式粒度計による平均粒子径あるいは 90% 粒子径が、それぞれ、 $0.3 \sim 2 \mu m$ あるいは $0.7 \sim 3.5 \mu m$ と、スプレードライ法等により得られる成形用素地粉末と比較して、 $1/10$ 程度以下の小さな値に設定していることである。これは、成形用素地粉末における二次粒子としての凝集状態ひいては局所的な粒子充填の粗密をなるべく解消することを意味し、このような粒子径の範囲を採用することにより、最終的に得られる成形体に粉末の偏り等が生じにくくなるのである。

【0039】なお、成形用素地粉末の上記平均粒子径が $2\mu\text{m}$ を超えるか、あるいは90%粒子径が $3.5\mu\text{m}$ を超えると、成形体に粉末の偏り等が生じやすくなり、不均一収縮による焼結体の変形や、割れあるいは欠けといった不良が発生しやすくなる。他方、上記平均粒子径が $0.3\mu\text{m}$ 未満、もしくは90%粒子径が $0.7\mu\text{m}$ 未満の微粉末は、調製（例えば粉砕時間）に相当の長時間を要するので、製造能力低下によるコスト高を招く。なお、成形用素地粉末の平均粒子径は、望ましくは $0.3\sim 1\mu\text{m}$ とするのがよく、90%粒子径は、望ましくは $0.7\sim 2\mu\text{m}$ とするのがよい。

【0040】一方、成形用素地粉末のBET比表面積値が $5\text{m}^2/\text{g}$ 未満になると、一次粒子径が粗大化し過ぎて焼結の均一性が損なわれ、得られる球状焼結体に欠陥が発生して強度が低下する。他方、BET比表面積値が $13\text{m}^2/\text{g}$ を超える成形用素地粉末は、調製（例えば粉砕時間）に相当の長時間を要するので、製造能力低下によるコスト高を招く。なお、成形用素地粉末のBET比表面積値は、望ましくは $5\sim 10\text{m}^2/\text{g}$ とするのがよい。

【0041】上記のような成形用素地粉末を調製工程は、例えば、セラミック粉末と焼結助剤粉末とを溶媒とともに混合して泥漿を調製する泥漿調製工程と、熱風流通路の中間に、セラミック又は金属にて粒状又は塊状に形成された乾燥メディアの集積体を、予め定められた空間範囲内にて流動あるいは振動可能な状態で配置し、その乾燥メディア集積体に対し熱風を通じてこれを空間範囲内で流動ないし振動させ、その流動ないし振動する乾燥メディア集積体に対して泥漿を供給することにより、該泥漿を乾燥メディアと混合しつつ溶媒を蒸発させる乾燥工程と、その乾燥により得られる成形用素地粉末を熱風とともに乾燥メディア集積体の下流側に導いてこれを回収する回収工程とを含むものとすることができる。

【0042】上記方法では、乾燥メディアの集積体に泥漿が供給され、該泥漿が熱風により乾燥されて粉末となりメディアの表面に付着して粉末凝集層を形成する。そして、熱風の流通により粉末凝集層が形成された乾燥メディアは振動ないし流動して、相互にぶつかり合い、あるいは擦れ合いを起こす。このとき、メディア表面に付着した粉末凝集層は解砕され、凝集状態が緩和されつつ吹き飛ばされて回収される。これにより、前記した粒子径範囲の成形用素地粉末を容易にかつ高能率で得ることができる。なお、乾燥メディアとしては、なるべく摩擦しにくいセラミックメディアを使用するのがよく、例えばアルミナ、ジルコニア、及びそれらの混合セラミックのいずれかを主体とするものを使用すれば、仮に摩擦して成形用素地粉末中に混入しても、焼結助剤成分として機能することから混入の影響を小さくすることができる。

【0043】上記成形用素地粉末調製工程における乾燥

工程では、熱風流通路は縦に配置された熱風ダクトを含んで形成することができ、その熱風ダクトの中間に熱風の通過を許容し、乾燥メディアの通過は許容しない網等の気体流通体で構成されたメディア保持部を形成することができる。この場合、メディア保持部上に保持された乾燥メディア集積体に対し、泥漿を上方から落下供給することができる。また、熱風は熱風ダクト内において該乾燥メディア集積体の下側から乾燥メディアを躍動させつつ上側に抜けるように流通させることができ、乾燥後の粉末は該熱風とともに該熱風ダクトを通して下流側に配置された回収部に回収することができる。

【0044】この方式によると、下側から吹き上げられる熱風により乾燥メディアが吹き上げられて躍動し、さらに集積体上に落下させられるというサイクルが繰り返されるので、乾燥メディア上の粉末凝集層に衝撃を効率的かつ比較的均一に加えることができる。また、解砕された凝集粒子のうち粗大なものは熱風により吹き飛ばされず、再び乾燥メディア集積体上に戻されて引き続き解砕を受けるので、その後の成形工程で粉末偏り等の原因となる粗大な二次粒子の発生を一層生じにくくすることができる。

【0045】なお、転動造粒においては、造粒容器内に成形用素地粉末と成形核体とを投入し、造粒容器内にて成形核体を転がしながら、該成形核体の周囲に成形用素地粉末を球状に付着・凝集させて球状成形体を得るようにすることが望ましい。すなわち、造粒容器内にて、例えば成形用素地粉末層の上で成形核体を転がしながら、該成形核体の周囲に成形用素地粉末を球状に付着・凝集させて球状成形体を得るようにすることで、成形核体の周囲に成長する成形用素地粉末の凝集層の密度を格段に高めることができる上、形成される凝集層には粉末粒子のブリッジング等によるポアや、クラックといった欠陥も少なくなる。なお、成形核体（あるいは成長中の成形体）を造粒容器内で転がす方法としては、造粒容器を回転させる方法が簡便であるが、例えば振動式バレル研磨装置と類似の原理により、造粒容器に振動を加え、その振動に基づいて成形核体を転がすようにしてもよい。

【0046】この場合、焼成により得られるセラミックボールは、略中心を通る断面において、その中心部に、外層部と識別可能な核部が形成されたものとなる。ここでいう「識別可能」とは、単に視覚的に識別可能であることのみを意味するものではなく、核部と外層部との間に差異を生じている特定の物性値（例えば密度や硬さなど）の測定により、識別を行う場合をも含む。

【0047】こうした組織の現われる焼結体構造とすることで、ベアリング等の性能向上の鍵を握る表層部の欠陥形成割合が小さく、高密度で強度の高い球状セラミック焼結体の実現される。具体的には、本発明の方法により製造された上記の球状成形体を焼成すれば、得られる球状セラミック焼結体は、例えば略中心を通る断面を研

磨してこれを拡大観察したときに、その中心部に、成形核体に由来する核部が、高密度で欠陥の少ない凝集層に由来する外層部との間で識別可能に形成されることとなる。

【0048】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を、窒化珪素質セラミックをセラミック基質として、これに導電性無機化合物相を分散させた複合セラミックを構成セラミックとしたベアリング用セラミックボールを製造する場合を例に取り説明する。まず、原料となる窒化珪素粉末は α 率が70%以上のものを使用することが望ましく、これに焼結助剤として、希土類元素、3A、4A、5A、3Bおよび4B族の元素群から選ばれる少なくとも1種を酸化物換算で1~10重量%、好ましくは2~8重量%の割合で混合する。なお、原料配合時においては、これらの元素の酸化物のほか、焼結により酸化物に転化する化合物、例えば炭酸塩や水酸化物等の形で配合してもよい。

【0049】以下、成形用素地粉末の調製方法と成形方法との一例について説明するが、前述の通りこれに限られるものではない。図8は成形用素地粉末調製工程に使用される装置の一実施例である。該装置において、熱風流通路1は縦に配置された熱風ダクト4を含んで形成され、その熱風ダクト4の間には、熱風の通過を許容し乾燥メディア2の通過は許容しない気体流通体、例えば網や穴空き板等で構成されたメディア保持部5が形成されている。そして、そのメディア保持部5上には、アルミナ、ジルコニア、及びそれらの混合セラミックのいずれかを主体とするセラミック球からなる乾燥メディア2が集積され、層状の乾燥メディア集積体3が形成されている。

【0050】他方、原料は、窒化珪素粉末と焼結助剤粉末との配合物に、導電性無機化合物粉末、例えば窒化チタン、炭化チタン、硼化チタン、炭化タングステン、窒化ジルコニウム、炭窒化チタン、炭化珪素及び炭化ニオブから選ばれる1種又は2種以上を、最終的に得られる複合セラミック中にて導電性無機化合物相の占める割合が15~70（望ましくは30~50）体積%となるように配合し、さらに水系溶媒を加えてボールミルやアトライターにより湿式混合（あるいは湿式混合・粉砕）して得られる泥漿の形で準備される。この場合、その一次粒子の大きさは、BET比表面積値が5~13m²/gとなるように調整される。

【0051】図9に示すように、乾燥メディア集積体3に対し、熱風が熱風ダクト4内においてメディア保持部5の下側から乾燥メディア2を躍動させつつ上側に抜けるように流通される。他方、図8に示すように、泥漿6は泥漿タンク20からポンプPにより汲み上げられ、該乾燥メディア集積体3に対して上方から落下供給される。これにより、図10に示すように、泥漿が熱風に

り乾燥されて乾燥メディア2の表面に粉末凝集層PLの形で付着する。

【0052】そして、熱風の流通により、乾燥メディア2は躍動・落下を繰り返して相互に打撃を加え合い、さらにその打撃による擦れ合いにより、粉末凝集層PLは成形用素地粉末粒子9に粉砕される。この解砕された成形用素地粉末粒子9は、孤立した一次粒子形態のものも含んでいるが、多くは一次粒子が凝集した二次粒子となっている。該成形用素地粉末粒子9は、一定以下の粒径のものが熱風とともに下流側に流れていく（図8）。他方、ある程度以上に大きい解砕粒子は、熱風で飛ばされずに再び乾燥メディア集積体3に落下して、メディア間でさらに粉砕される。

【0053】こうして、熱風とともに下流側に流された成形用素地粉末粒子9は、サイクロンSを経て回収部21に成形用素地粉末10として回収されている。回収される成形用素地粉末10は、レーザー回折式粒度計にて測定された平均粒子径が0.3~2 μ m、同じく90%粒子径が0.7~3.5 μ m、さらにBET比表面積値が5~13m²/gのものとされる。90%粒子径の定義は、図8に示すものと同様なので、詳しい説明は省略する。

【0054】図8において、乾燥メディア2の直径は、熱風ダクト4の流通断面積に応じて適宜設定する。該直径が不足すると、メディア上に形成される粉末凝集層への打撃力が不足し、所期の範囲の粒子径の成形用素地粉末が得られない場合がある。他方、直径が大きくなり過ぎると、熱風を流通しても乾燥メディア2の躍動が起こりにくくなるので同様に打撃力が不足し、所期の範囲の粒子径の成形用素地粉末が得られない場合がある。なお、乾燥メディア2は、なるべく大きさの揃ったものを使用することが、メディア間に適度な隙間を形成して、熱風流通時のメディアの運動を促進する上で望ましい。

【0055】また、乾燥メディア集積体3における乾燥メディア2の充填深さt1は、熱風の流速に応じて、メディア2の流動が過不足なく生ずる範囲にて適宜設定される。充填深さt1が大きくなり過ぎると、乾燥メディア2の流動が困難となり、打撃力が不足して所期の範囲の粒子径の成形用素地粉末が得られない場合がある。また、充填深さt1が小さくなり過ぎると、乾燥メディア2が少なすぎて打撃頻度が低下し、処理能率低下につながる。

【0056】次に、熱風の温度は、泥漿の乾燥が十分に進み、かつ粉末に熱変質等の不具合が生じない範囲にて適宜設定される。例えば泥漿の溶媒が水を主体とするものである場合、熱風温度が100℃未満になると、供給される泥漿の乾燥が十分進まず、得られる成形用素地粉末の水分含有量が高くなり過ぎて凝集を起こしやすくなり、所期の粒子径の粉末が得られなくなる場合がある。

【0057】さらに、熱風の流速は、乾燥メディア3を

回収部21へ飛ばさない範囲にて適宜設定する。流速が小さくなり過ぎると、乾燥メディア2の流動が困難となり、打撃力が不足して所期の範囲の粒子径の成形用素地粉末が得られない場合がある。また、流速が大きくなり過ぎると、乾燥メディア2が高く舞い上がり過ぎて却って衝突頻度が低下し、処理能率の低下につながる。

【0058】こうして得られた成形用素地粉末10は、転動造粒成形法により球状に成形することができる。すなわち、図1に示すように、成形用素地粉末10を造粒容器132内に投入し、図2に示すように、その造粒容器132を一定の周速にて回転駆動する。なお、造粒容器132内の成形用素地粉末10には、例えばスプレー噴霧等により水分Wを供給する。図5に示すように、投入された成形用素地粉末は、回転する造粒容器内に形成される傾斜した粉末層10kの上を転がりながら球状に凝集して成形体80となる。転動造粒装置30の運転条件は、得られる成形体Gの相対密度が61%以上となるように調整される。具体的には、造粒容器32の回転速度は10~200rpmにて調整され、水分供給量は、最終的に得られる成形体中の含水率が10~20重量%となるように調整される。前記した種類の焼結助剤粉末を1~10重量%の範囲内にて配合した成形用素地粉末を使用すれば、上記の条件により、成形体の密度を2.0~2.5g/cm³程度に確保できる。このような到達密度は、例えば得られる成形体Gの表面積A'と重量W'との比A'/W'が350以上(例えば径が6.73mm以下である)の小径のものについても十分に達成でき、これを焼成すれば、表面積Aと重量Wとの比A/Wが300以上(径が6.35mm以下、例えば5mm以下)のベアリング素球を得ることができる。

【0059】転動造粒を行うに際しては、成形体成長を促すため、図1に示すように、成形核体50を造粒容器132内に投入しておくことが望ましい。こうすれば、図5(a)に示すように、成形核体50が成形用素地粉末層10k上を転がりながら、同図(b)に示すように、該成形核体50の周囲に成形用素地粉末10が球状に付着・凝集して球状成形体80となる(転動造粒工程)。この成形体80を焼結することにより、図6に示すように、ベアリング素球90が得られる。

【0060】成形核体50は、図3(a)に示す成形核体50aのように、セラミック粉末を主体に構成すること、例えば成形用素地粉末10と類似の組成の材質にて構成すること(ただし、成形用素地粉末の主体をなすセラミック粉末(無機材料粉末)とは別材質のセラミック粉末を用いてもよい)が、最終的に得られるセラミックボール90に対し核体が不純物源として作用しにくいので望ましい。しかしながら、核体成分の拡散が得られるセラミックボール90の表層部にまで及ぶ懸念のない場合は、核体を、成形用素地粉末の主体をなすセラミック粉末(無機材料粉末)とは別材質のセラミック粉末によ

り構成したり、あるいは、図3(d)に示す金属核体50dや、同図(e)に示すガラス核体50e等とすることも可能である。また、焼成時に熱分解あるいは蒸発により消滅する材質、例えばワックスや樹脂等の高分子材料にて核体を形成することも可能である。成形核体は、例えば図3(b)あるいは(c)に示すように球状以外の形状としてもよいが、(a)に示すように、球状のものを使用することが、得られる成形体の球形度を高める上で望ましいことはいうまでもない。

【0061】成形核体の製造方法は特に限定されないが、セラミック粉末を主体に構成する場合は、例えば図4に示すような種々の方式を採用できる。まず、(a)に示す方法は、セラミック粉末60を、ダイ51a及びプレスパンチ51b、51b(もちろん他の圧縮方法でもよい)により圧縮成形して核体50を得る方法である。また、(b)は、粉末を溶融した熱可塑性バインダーに分散させて溶融コンパウンド63とし、これを噴霧凝固させて球状の核体50を得る方法である。(c)は、溶融コンパウンド63を射出金型の球状のキャビティに射出して、球状の核体50を成形する方法である。さらに、(e)では、溶融コンパウンド63をノズルから自由落下させて表面張力により球状とし、空気中で冷却固化させることにより核体50を得る方法である。また、原料粉末とモノマー(あるいはプレポリマー)及び分散溶媒からなるスラリーを、該スラリーと混和しない液体中に液滴として分散させ、その状態でモノマーあるいはプレポリマーを重合させることにより球状成形体を得、これを核体とする方法もある一方、図2において成形用素地粉末10のみを造粒容器132内に投入して、成形体成長時よりも低速にて容器を回転させることにより粉末の凝集体を生成させ、十分な量及び大きさの凝集体が生じたら、その後容器132の回転速度を上げて、その凝集体を核体50として利用する形で成形体80の成長を行ってもよい。この場合は、上記のように別工程にて製造した核体を、取えて成形用素地粉末10とともに容器132内に投入する必要はなくなる。

【0062】前記のようにして得られる成形核体50は、多少の外力が作用しても崩壊せずに安定して形状を保つことができる。その結果、図5(a)に示すように成形用素地粉末層10k上で転がった際にも、自重による反作用を確実に受けとめることができる。また、図5(e)に示すように、転がった時に巻き込んだ粉末粒子を表面にしっかりと押しつけることができるので、粉末が適度に圧縮されて密度の高い凝集層10aを成長できるものと考えられる。なお、核体を使用せずに転動造粒を行なうことも可能である。この場合、図5(d)に示すように、核体に相当する凝集体100は、成形初期の段階においては凝集度がやや低く軟弱なため、欠陥発生等につながらないように、容器の回転速度を多少落とすことが得策である。

【0063】なお、核体50の寸法は最小限40 μ m程度（望ましくは80 μ m程度）確保されているのがよい。核体50があまりに小さすぎると、凝集層10aの成長が不完全となる場合がある。また、核体が大きすぎると、形成される凝集層の厚さが不足し、焼結体に欠陥等が生じやすくなる場合があるので、その寸法を例えば1mm以下に設定するのがよい。

【0064】成形核体はセラミック粉末を、成形用素地粉末のかさ密度（例えば、JIS-Z2504（1979）に規定された見かけ密度）よりは高密度に凝集させた凝集体を使用することが、粉末粒子の押しつけ力を確実に受けとめて、凝集層10aの成長を促す上で望ましい。具体的には、成形用素地粉末のかさ密度の1.5倍以上に凝集させたものを使用するのがよい。この場合、成形用素地粉末層10k上での転がり衝撃により崩壊しない程度に凝集していれば十分である。

【0065】なお、より安定した成形体の成長を行うためには、核体50の寸法は得るべき成形体の寸法に応じて次のように設定することが望ましい。すなわち、図5(b)に示すように、成形核体50の寸法を、これと同体積の球体の直径 d_c にて表す一方、（もちろん、核体50が球状である場合には、その直径がここでいう寸法そのものに相当する）、最終的に得られる球状成形体の直径を d_g として、 d_c が、 d_c/d_g が $1/100 \sim 1/2$ を満足するように設定する。 d_c/d_g が $1/100$ 未満では、核体が小さすぎて凝集層10aの成長が不完全となったり、欠陥の多いものしか得られなくなったりする懸念が生ずる。他方、 $1/2$ を超えると、例えば核体50の密度がそれほど高くない場合には、得られる焼結体の強度が不足する場合がある。なお、 d_c/d_g は、望ましくは $1/50 \sim 1/5$ 、より望ましくは $1/20 \sim 1/10$ の範囲にて調整するのがよい。また、成形核体の寸法 d_c は、成形用素地粉末の平均粒径を尺度として見た場合は、その平均粒径の20～200倍に設定するのがよい。また、該寸法 d_c の絶対値は、例えば50～500 μ mに調整するのがよい。

【0066】例えば、成形体80を後述の方法により焼成すれば、窒化珪素質セラミック中に導電性無機化合物相が15～70体積%（望ましくは30～50体積%）分散した複合セラミック素球（以下、単に素球ともいう）を得ることができる。なお、本明細書においては、体積%による導電性無機化合物相の含有率は、複合セラミックの研磨断面における導電性無機化合物相の面積率と近似的に同じであると考えられる。焼成は、1atmを超え、200atm以下の少なくとも窒素を含有する雰囲気下で焼成を行うガス圧焼成か、1atm以下の少なくとも窒素を含有する雰囲気下で焼成を行う常圧焼成により行う。焼成温度は例えば1500～1800℃の範囲で設定するのがよい。焼成温度が1500℃未満では、ポア等の欠陥を消滅させることができず強度が低下する

一方、この温度が1800℃を越える場合には、粒成長によって焼結体の強度が低下するため好ましくない。なお、この焼成は、一次焼成及び二次焼成の2段階焼成によって行うこともできる。例えば、一次焼成は、窒素を含む10気圧以下の常圧又はガス圧により、非酸化性雰囲気下にて1800℃以下で行い、一次焼成後の焼結体相対密度を78%以上、好ましくは90%以上となるように行うことが望ましい。一次焼成後の焼結体相対密度が78%未満では、二次焼成後にポア等の欠陥が多く残る傾向があるため、好ましくない。また、二次焼成は、窒素を含む200気圧以下の常圧又はガス圧により、非酸化性雰囲気にて、1500から1800℃で行うことができる。焼成の圧力が200気圧を超えると、得られる焼結体素球の表面硬さが上昇して研磨等の加工が困難となり、製品ボールの寸法精度を確保できなくなる。

【0067】焼結により得られた素球は、前述の転動造粒法により成形体の相対密度が61%以上に高められていることから、緻密化が顕著に進み、球表面層部にも空隙等の欠陥が残留しにくくなる。この素球に、寸法調整のための粗研磨を経た後に、固定砥粒を用いて精密研磨することにより、本発明のセラミックボールが得られる。該セラミックボールは、その研磨面にて観察される寸法1 μ m以上の欠陥の累積面積率は1%以下、同じく1 m^2 当りの欠陥の平均形成個数は500個以下とすることができる。また、研磨面の算術平均粗さRaを0.012 μ m以下とすることができ、その真球度は0.08 μ m以下に確保できる。さらに、直径不同は0.10 μ m以下に確保することが可能である。

【0068】なお、転動造粒法により得られた球状成形体80を焼成して得られる素球90は、図6に示すように、略中心を通る断面を研磨してこれを拡大観察したときに、その中心部に、成形核体由来する核部91が、凝集層由来する高密度で欠陥の少ない外層部92との間で識別可能に形成されることとなる。研磨された断面において、この核部91は、外側部との間に明るさ及び色調の少なくともいずれかにおいて目視識別可能なコントラストを呈することが多い。これは、外層部92を構成するセラミックの密度 ρ_e が、核部91を構成するセラミックの密度 ρ_c と異なるためであると推測される。例えば、成形核体50（図5）が凝集層10aよりも低密度の場合は、外層部92を構成するセラミックの密度 ρ_e が、核部91を構成するセラミックの密度 ρ_c よりも高密度となることが多く、外層部92は核部91よりも明るい色調で表れる。なお、外層部92の相対密度は、セラミックの強度や耐久性確保の観点から、99%以上、望ましくは99.5%以上となっているのがよい。いずれにせよ、研磨断面に上記のような組織の現われる焼結体構造とすることで、ベアリング等の性能向上の鍵を握る外層部92の欠陥形成割合が小さく（例えば、ポアが確認されない程度）、高密度で強度の高い球状セラ

ミック焼結体が実現される。ただし、焼結体は、焼成が均一に進行した場合には、表層部から中心部半径方向において、ほぼ様な密度を呈するものとなる場合もある。また、核部と外層部との間に色調や明度の差異が生じていても、密度の上ではほとんど差を生じていない、といったこともあり得る。さらに、焼結がさらに均一に進行した場合には、核部91あるいは外層部92における同心的なコントラストを目視により確認することが困難な場合もある。

【0069】なお、図5(b)に示すように、成形核体50の直径を d_c 、焼成により得られた素球の直径を d_g として、 d_c/d_g が $1/100 \sim 1/2$ （望ましくは $1/50 \sim 1/5$ 、より望ましくは $1/20 \sim 1/5$ ）の範囲にて調整される場合、図6において焼結体90の断面は、核部91（核体として、焼成時に熱分解あるいは蒸発により消滅する材質、例えばワックスや樹脂、高分子材料にて構成されたものを使用した場合には、核部91は空隙部となる）の寸法をこれと同面積の円の直径 D_c にて表す一方、セラミック焼結体の直径を D_g としたときに、 D_c/D_g が $1/100 \sim 1/2$ （望ましくは $1/50 \sim 1/5$ 、より望ましくは $1/20 \sim 1/10$ ）を満足する組織を呈するようになる。 D_c/D_g が $1/50$ 未満では、外層部92のもととなる凝集層10a（図5）に欠陥が生じやすくなり、強度不足等につながる場合がある。他方、 $1/5$ を超えると、例えば核体50の密度がそれほど高くない場合には、焼結体の強度が不足する場合がある。なお、 D_c/D_g は、より望ましくは $1/20 \sim 1/10$ の範囲にて調整するのがよい。

【0070】素球90において核部91と外層部92との間に目視識別可能なコントラストが生ずる状態として、例えば、明るさあるいは色調の差異が球の半径方向に形成され、周方向には形成されていない状態を例示できる。具体的な態様として、研磨された断面において外側部に、核部91を取り囲む層状パターンが同心的に形成されている場合がある。これは、転動造粒法を採用した場合に見られる特徴的な組織（当然に、研磨後のセラミックボールにも引き継がれる）の一つであるが、形成原因は以下のように推測できる。すなわち、図5(a)に示すように成形体80は、成形用素地粉末層10k上で転がりながら凝集層10aを成長させてゆくが、転動造粒の継続中において、成形体80は常に成形用素地粉末層10k上に存在するのではない。すなわち、図7に示すように、造粒容器132の回転に伴う粉末の雪崩的な流動により、成形用素地粉末層10kの下側までくると成形用素地粉末層10k内に潜り込み、造粒容器の壁面に連れ上げられて成形用素地粉末層10kの上側へ運ばれ、再び成形用素地粉末層10k上で転がり落ちる。成形用素地粉末層10k内へ潜り込んだときは、周囲を粉末にて押さえ込まれ、転がり落下による衝撃が比較的加わりにくくなって、粉末粒子は比較的ゆるく付着す

る。これに対し、成形用素地粉末層10k上で転がる際には、転がり落下による衝撃が加わるほか、水分等の液状噴霧媒体Wの噴霧も受けやすく、粉末は堅く締まり易くなる。そして、成形用素地粉末層10k上で転がり、成形用素地粉末層10k内への潜り込みとが周期的に繰り返されることにより粉末の付着形態も周期的に変化するので、付着する粒子による凝集層10aには半径方向の疏密が生じ、これが焼成後にも微妙な密度等の差となって表れる結果、層状パターン93が形成されるものと考えられる（疏密の差異が非常に小さい場合は、実際に粗密が生じていることを、通常の密度測定の精度レベルでは確認できないこともあり得る）。例えば、上記の層状パターン93は、同心円弧状部分と、それよりも高密度の残余部分とが半径方向に交互に積層することにより形成されたものになると考えられる。

【0071】図13に示すように、上記のようにして得られたセラミックボール43は、例えば金属あるいはセラミック製の内輪42及び外輪41の間に組み込めば、ラジアル型のボールベアリング40が得られる。ボールベアリング40の内輪42内面に軸SHを固定すれば、セラミックボール43は、外輪41または内輪42に対して回転又は摺動可能に保持される。セラミックボール43は、窒化珪素質セラミック基質中に導電性無機化合物相が15～75体積%（望ましくは30～50体積%）含有され、それによって電気抵抗率が $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下と、比較的高い導電性を有するものとなる。その結果、セラミックボール43の帯電が効果的に防止ないし抑制される。例えば、製造後のセラミックボールのロットをハンドリングする際に容器等へボールが静電気付着しにくくなり、工程流れをスムーズに保つことができる。また、ボールベアリング40に組み込んで使用した際に、静電気によるほこり等の異物付着が生じにくく、高速回転時でも振動や異音の発生を顕著に抑制することが可能となる。

【0072】なお、上記ベアリング用セラミックボールは、セラミック基質をジルコニア質セラミックあるいはアルミナ質セラミックとした場合にも、同様にして製造することができる。

【0073】図14は、上記ボールベアリングを用いたハードディスク駆動機構の一構成例を示す縦断面図である。該ハードディスク駆動機構100は、本体ケース102の底内面中央に、筒状の軸保持部108が垂直に立ち上がる形態で形成され、その内側に筒状のベアリング保持ブッシュ112が同軸的に嵌め込まれている。ベアリング保持ブッシュ112は、外周面にブッシュ固定用フランジ110が形成され、これが軸保持部108の片端に当接する形で軸線方向の位置決めがなされている。また、ベアリング保持ブッシュ112の内側両端には、それぞれ本発明のセラミックボール144を内輪140及び外輪136の間に複数配置した、図13と同様の構

21

造のボールベアリング116、118が同軸的にはめ込まれ、ベアリング保持ブッシュ112の内周面から突出して形成されたベアリング固定フランジ132の両端部にそれぞれ当接・位置決めされている。

【0074】ボールベアリング116、118の各内輪140、140内にはディスク回転軸146が挿通固定され、ベアリング116、118によりベアリング保持ブッシュ112ひいては本体ケース102に対して回転可能に支持されている。ディスク回転軸146の一端側には扁平筒状のディスク固定部材(回転部材)152が一体化されており、その外周縁に沿って壁部154が下向きに伸びる形で形成されている。その壁部154の内周面には励磁用永久磁石126が取り付けられる一方、その内側には、ベアリング保持ブッシュ112の外周面に固定された界磁用コイル124が励磁用永久磁石126と対向する形で配置されている。界磁用コイル124と励磁用永久磁石126とはディスク回転駆動用の直流モータ122を構成する。また、ディスク固定部材152の壁部154の外周面からは、ディスク固定用フランジ156が張り出しており、ここに記録用ハードディスク106の内周縁部が、押さえプレート121との間に挟まれる形で保持・固定されている。なお、押さえプレート121を貫通する形で、固定用ボルト151がディスク回転軸146にねじ込まれている。

【0075】界磁用コイル124への通電によりモータ122が作動し、ディスク固定部材152をロータとして回転駆動力を生ずる。これにより、ディスク固定部材152に固定されたハードディスク106は、ベアリング116、118により支持されたディスク回転軸146の軸線周りに、例えば5400～15000rpm高速にて回転駆動される。このような高速回転においても十分な寿命を確保できるよう、ベアリング116、118に使用するセラミックボールは、セラミック基質を窒化珪素質セラミックあるいはジルコニア質セラミックにて構成した複合セラミックを使用するのがよい。

【0076】他方、図15は、半導体ウェーハ(例えばシリコンウェーハ)の平面度の測定装置を示すものである。この装置では、回転測定テーブル200上にウェーハWを乗せて回転させながらウェーハWと回転測定テーブル200との間に通電して静電容量を測定し、その静電容量の測定値に基づいてウェーハWの平面度を評価するものである。回転テーブル200は軸201を介してモータ203により回転駆動されるとともに、そのラジアル方向の軸受が上記のボールベアリング40によりなされている。回転測定テーブル200への通電は、ベアリング40と軸200とを導通路として、測定用電源201によりなされる。この場合、回転テーブル200は上記のハードディスクドライブほどには高速回転されないため、ボールの材質は耐久性のグレードは若干下がるが、安価なアルミナ系セラミックを、ボールを構成する

22

複合セラミックの基質として使用することが可能である。ただし、導通路となるための導電性を確保するため、ボールの構成セラミックの電気抵抗率は $105\Omega\cdot\text{cm}$ 以下に設定するのがよく、導電性無機化合物相の含有量を15～50体積%とするのがよい。なお、複合セラミックを用いるのではなく、例えば炭化珪素などの導電性セラミックを単独で焼結助剤により結合した構造のセラミックにてボールを構成してもよい。

【0077】

【実験例】本発明の効果を確認するために、以下の実験を行った。セラミック基質形成用の粉末(以下、基質粉末という)として、以下のものを用意した。

①窒化珪素粉末(平均粒子径 $0.5\mu\text{m}$)100重量部と、イットリア粉末(平均粒子径 $0.6\mu\text{m}$)3重量部と、アルミナ(平均粒径 $0.2\mu\text{m}$)3重量部との配合物。

②窒化珪素粉末(①と同じ)100重量部と、炭酸マグネシウム(一級試薬)3重量部、酸化ジルコニウム(平均粒径 $2\mu\text{m}$)2重量部、酸化セリウム(平均粒径 $1.5\mu\text{m}$)2重量部、アルミナ(平均粒径 $0.2\mu\text{m}$)1重量部との配合物。

③アルミナ粉末(アルミナ純度99.7重量%、平均粒子径 $0.4\mu\text{m}$)100重量部と、焼結助剤成分としてのMgO粉末(一級試薬)0.1重量部との配合物。

④ジルコニア粉末(安定化剤としてイットリアを3.6重量%配合。平均粒子径 $1.1\mu\text{m}$)。

また、導電性化合物粉末として、窒化チタン(TiN:平均粒子径 $1.1\mu\text{m}$)を用意した。

【0078】上記①～④の基質粉末のそれぞれに対し、最終的にセラミック基質中に占める導電性無機化合物相たる窒化チタン相の含有比率がおおむね30体積%となるように、窒化チタン粉末を配合し、その配合物100重量部に溶媒としての純水50重量部と、適量の有機結合剤とを加えてアトライターミルにより10時間混合を行い、成形用素地粉末の泥漿を得た。泥漿は、図8に示す装置により成形用素地粉末とした。以下、用いた①～④の基質粉末に対応して、成形用素地粉末①～④という。

【0079】なお、成形用素地粉末①～④の平均粒子径をレーザー回折式粒度計(堀場製作所(株)製、品番:LA-500)で、また、BET比表面積値はBET比表面積測定装置(ユアサイオニクス(株)製、マルチソープ12)でそれぞれ測定した。測定結果は以下の通りである。

①50%粒子径 $0.7\mu\text{m}$ 、90%粒子径 $1.5\mu\text{m}$ 、BET比表面積値 $11\text{m}^2/\text{g}$ 。

②50%粒子径 $0.3\mu\text{m}$ 、90%粒子径 $0.7\mu\text{m}$ 、BET比表面積値 $10\text{m}^2/\text{g}$ 。

③50%粒子径 $0.9\mu\text{m}$ 、90%粒子径 $1.2\mu\text{m}$ 、BET比表面積値 $11\text{m}^2/\text{g}$ 。

④50%粒子径0.1 μ m、90%粒子径0.7 μ m、BET比表面積値13m²/g。

【0080】次に、この成形用素地粉末①～④をそれぞれ転動造粒することにより、直径約2.5mmの球状成形体を作製した。得られた球状成形体は、以下の条件にて焼成した。

成形用素地粉末①及び②：100気圧のN₂雰囲気中で温度1700℃にて3時間焼成。

成形用素地粉末③：常圧大気中で温度1650℃にて5時間焼成。

成形用素地粉末④：1000気圧のアルゴンガス雰囲気中で温度1500℃にて2時間焼成。

【0081】焼成後のボールは、表面を、真球度が0.08 μ m、算術平均粗さが0.012 μ mとなるように精密研磨し、窒化珪素基、アルミナ基およびジルコニア基の複合セラミックからなる直径2mmのベアリング用セラミックボールとした。各ボールの電気抵抗率を、表面での直流4探針法により測定したところ、窒化珪素基*

*のものについては20 Ω ・cm、アルミナ基のものについては50 Ω ・cm、ジルコニア基のものについては7 $\times 10^{-3}\Omega$ ・cmであった。いずれも、製造途中に静電気帯電せず、スムーズにハンドリング可能であった。また、研磨済みのベアリングボールを金属製の外輪と内輪との間に配置し、図13のようなベアリングを構成した。そして、その外輪にマイクロホン（ピックアップセンサ）を取り付け、さらに外輪を固定し、内輪を10000rpmにて回転させたときの、音の発生の有無を測定したところ、異常はなかった。

【0082】また、成形用素地粉末②（窒化珪素系）、③（アルミナ系）及び④（ジルコニア系）については、窒化チタンの配合量を種々に変化させたものについて、寸法4mm \times 8mm \times 20mmの板状の抵抗測定試験片を作製し、電気比抵抗値（電気抵抗率に相当）を長手方向の直流4端子法にて測定した。結果を表1に示す。

【0083】

【表1】

TiN 配合率 (体積%) 基質	8	15	17	20	25	30	50	70
窒化珪素	$>10^{12}$	7×10^4	1×10^4	2×10^3	80	20	10	3
アルミナ系	$>10^{12}$	1×10^5	5×10^3	7×10^2	1×10^2	50	7	5
ジルコニア系	10^7	3×10^4	5×10^2	2	1×10^{-2}	7×10^{-3}	1×10^{-4}	1×10^{-4}

電気比抵抗値（単位 Ω ・cm）

【0084】すなわち、窒化チタンの配合量を10体積%以上とすることで、電気比抵抗値は10⁶ Ω ・cm以下とできていることがわかる。

【図面の簡単な説明】

【図1】転動造粒の工程説明図。

【図2】図2に続く工程説明図。

【図3】成形核体をいくつか例示して示す説明図。

【図4】成形核体の製造方法をいくつか例示して示す説明図。

【図5】転動造粒成形工程の進行過程を説明する図。

【図6】転動造粒法により製造された球状セラミック焼結体の断面構造を示す模式図。

【図7】相対累積度数の概念を示す説明図。

【図8】成形用素地粉末の製造装置の一例を概念的に示す縦断面図。

【図9】図1の装置の作用説明図

【図10】図2に続く作用説明図。

【図11】一次粒子径と二次粒子径との概念を説明する図。

【図12】結晶粒子の寸法の定義を示す説明図。

【図13】本発明のセラミックボールを用いたボールベアリングの模式図。

【図14】図13のボールベアリングを用いたコンピュータ用ハードディスク駆動機構の一例を示す縦断面図。

【図15】図13のボールベアリングを用いた電気測定装置の一例を示す模式図。

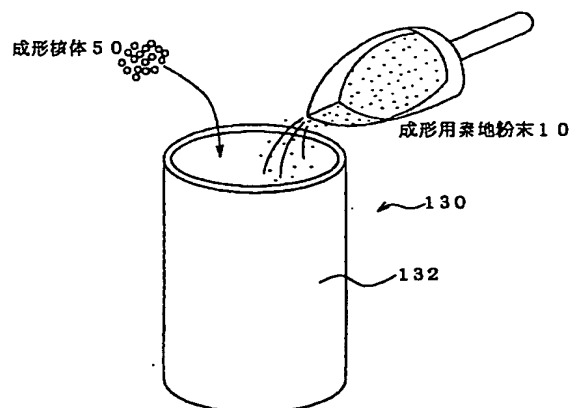
【図16】結晶粒子あるいは欠陥の寸法の定義を示す説明図。

【符号の説明】

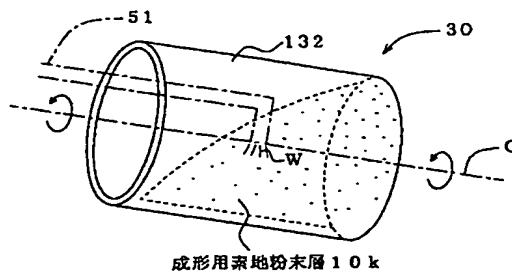
40、116、118 セラミックボールベアリング

43 ベアリング用セラミックボール

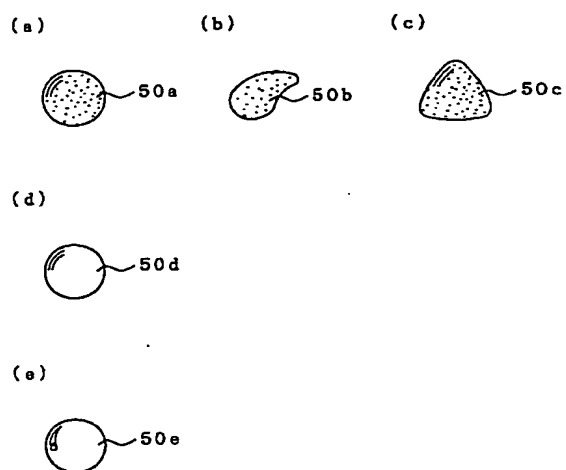
【圖 1】



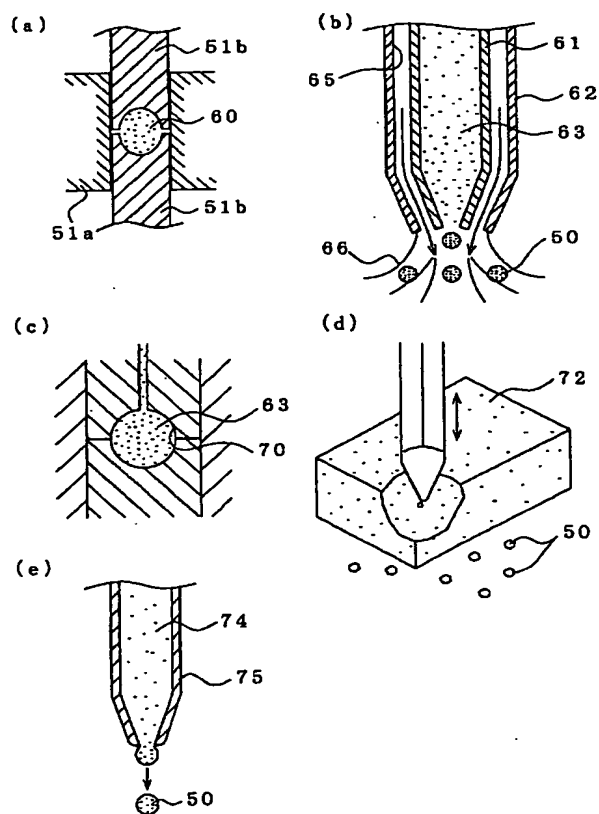
【図2】



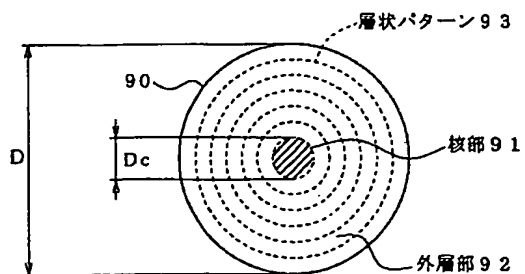
【図 3】



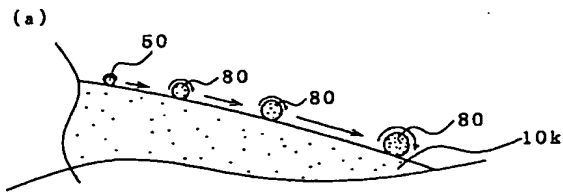
【図4】



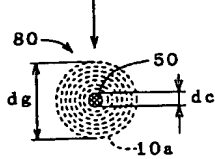
【図 6】



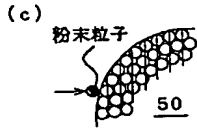
【図5】



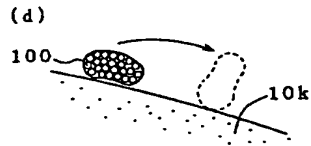
(a)



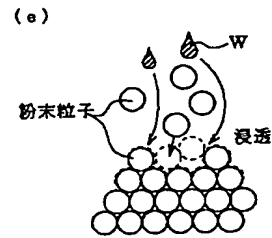
(b)



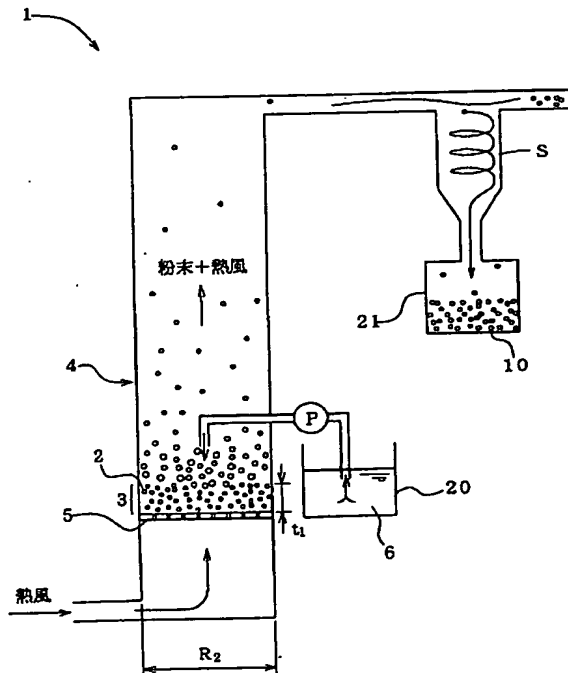
(c)



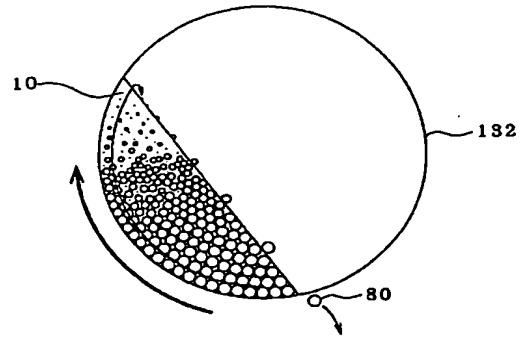
(d)



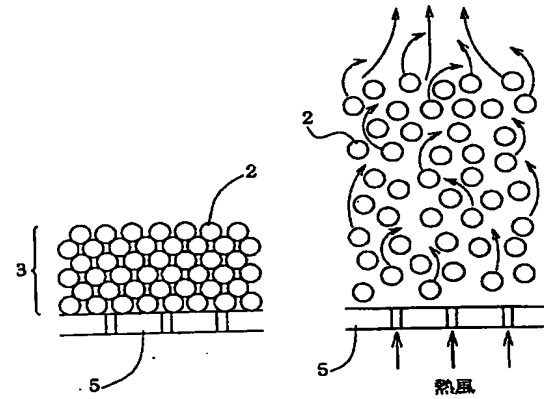
【図8】



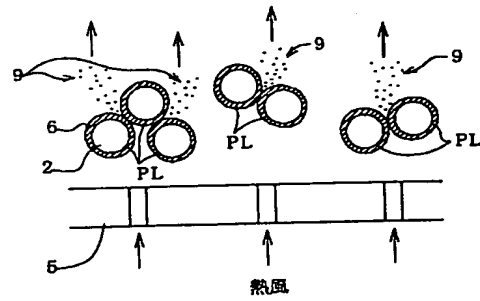
【図7】



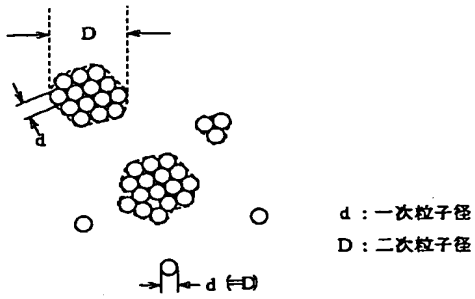
【図9】



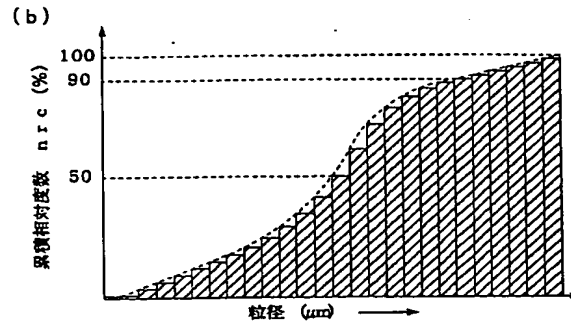
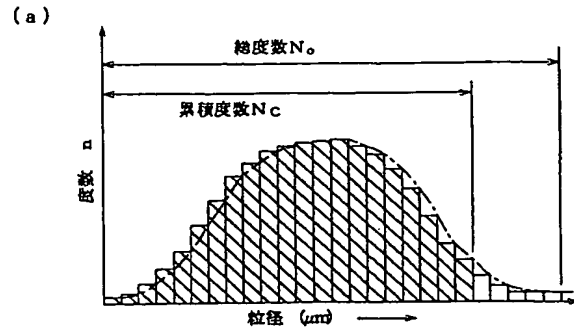
【図10】



【図11】



【図12】



$$\text{累積相対度数 } nrc = \frac{N_c}{N_o} \times 100 \%$$

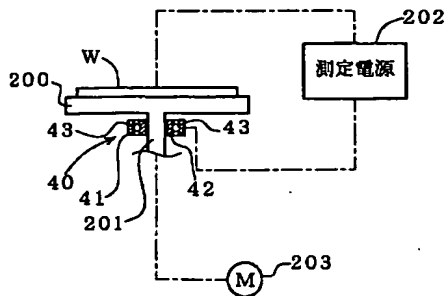
N_o : 総度数

N_c : 累積度数

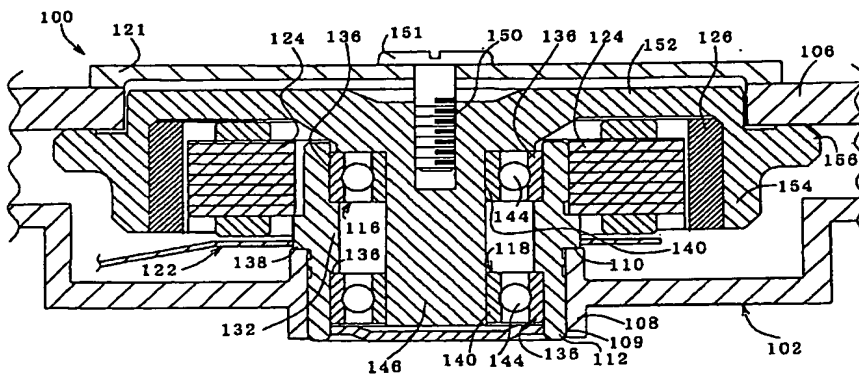
90%粒径: nrc が90%となる粒径値

50%粒径: nrc が50%となる粒径値

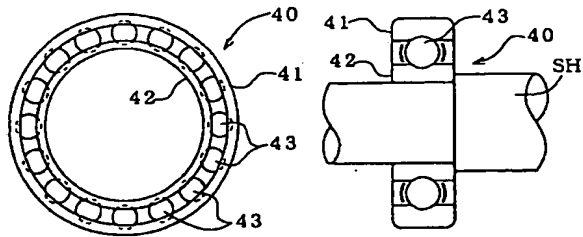
【図15】



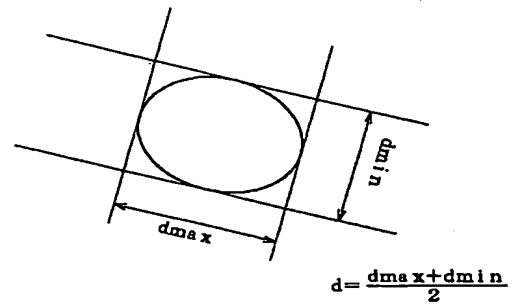
【図14】



【図13】



【図16】



$$d = \frac{d_{max} + d_{min}}{2}$$

フロントページの続き

Fターム(参考) 3J101 AA02 BA10 EA41 EA42 EA43
EA44 FA11 GA24 GA53
4G030 AA16 AA45 AA47 AA49 AA54
BA12 BA19